

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開平8-3301

(43)【公開日】

平成8年(1996)1月9日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 3301

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) January 9 days

## Public Availability

(43)【公開日】

平成8年(1996)1月9日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) January 9 days

## Technical

(54)【発明の名称】

高重合度ポリエチレンテレフタレート of 製造方法

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD OF HIGH DEGREE OF  
POLYMERIZATION POLYETHYLENE  
TEREPHTHALATE

(51)【国際特許分類第6版】

C08G 63/78 NLN

B01J 19/18 0821-4D

C08G 63/183 NMZ

// C08G 85/00 NVC

【請求項の数】

1

【出願形態】

OL

【全頁数】

6

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08G 63/78 NLN

B01J 19/18 082 1- 4D

C08G 63/183 NMZ

//C08G 85/00 NVC

[Number of Claims]

1

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

6

## Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平6-143135

(22)【出願日】

平成6年(1994)6月24日

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6 - 14 31 35

(22) [Application Date]

1994 (1994) June 24 days

## Parties

## Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000006208

【氏名又は名称】

三菱重工業株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000006208

[Name]

MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES LTD. (DB  
69-054-3756 )

[Address]

Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-1

## Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

大本 節男

【住所又は居所】

広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重  
工業株式会社広島研究所内

(72) [Inventor]

[Name]

Base Setsuo

[Address]

Inside of Hiroshima City Nishi-ku Kannon Shinmachi  
4-Chome 6-2 2 number Mitsubishi Heavy Industries Ltd. (DB  
69-054-3756 ) Hiroshima Research Laboratories

(72)【発明者】

【氏名】

嶋田 ▲隆▼文

【住所又は居所】

広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重  
工業株式会社広島研究所内

(72) [Inventor]

[Name]

Shimada ▲Takashi▼ sentence

[Address]

Inside of Hiroshima City Nishi-ku Kannon Shinmachi  
4-Chome 6-2 2 number Mitsubishi Heavy Industries Ltd. (DB  
69-054-3756 ) Hiroshima Research Laboratories

(72)【発明者】

【氏名】

近藤 正實

【住所又は居所】

広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重  
工業株式会社広島研究所内

(72) [Inventor]

[Name]

Kondo Masami

[Address]

Inside of Hiroshima City Nishi-ku Kannon Shinmachi  
4-Chome 6-2 2 number Mitsubishi Heavy Industries Ltd. (DB  
69-054-3756 ) Hiroshima Research Laboratories

## Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

坂間 暁 (外1名)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Sakama dawn (1 other )

## Abstract

(57)【要約】

## 【目的】

重合反応における気-液界面での流動不良を発生させず高品質の高重合度ポリエチレンテレフタレートが得られる製造方法を提供する。

## 【構成】

エステル化反応工程のあとの重縮合反応工程を極限粘度( $\eta$ )が 0.4~0.9dl/g のポリエチレンテレフタレートを得る前段重縮合工程と、極限粘度( $\eta$ )が 0.8~1.3dl/g のポリエチレンテレフタレートが得られる後段重縮合工程に分ける。

その後段重縮合工程を、複数の回転軸 12,13, 及びこれに直角に軸方向に間隔を保って取付けられたパドル 21~26、31~36 とこのパドルの先端部に取り付けられた前記間隔にほぼ相当する長さをもつスクレーパ 41~46、51~56 とで構成された攪拌翼を有し、この攪拌翼の回転直径を D、軸方向長さを L としたとき L/D が 2~10、好ましくは 4~8 の攪拌重工機で行う。

(57) [Abstract]

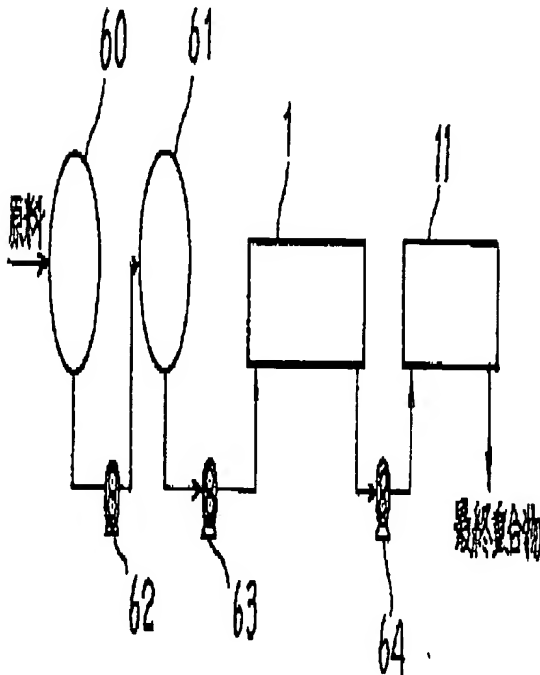
## [Objective]

Air in polymerization reaction manufacturing method where high degree of polymerization polyethylene terephthalate of high quality where with-liquid interface does not generate defective fluidity is acquired is offered.

## [Constitution]

condensation polymerization process after esterification reaction process prestage condensationpolymerization step. intrinsic viscosity ( $\eta$ ) where intrinsic viscosity ( $\eta$ ) obtains polyethylene terephthalate of 0.4 -0.9 dl/g you divide into poststage condensation polymerizationprocess where polyethylene terephthalate of 0.8 - 1.3 dl/g is acquired.

After that staged polycondensation process, rotating shaft 12,13, of multiple and in this in right angle maintaining spacing at shaft direction, when it possesses impeller blade whichwith paddle 21~26、 31~36 which is installed and scraper 41~4 6, 5 1~56 which has length which almost is suitable to aforementioned spacing which is installed in this end of paddle is formed, rotation diameter of this impeller blade designating D、 shaft direction length as L L/D 2 - 10, It does with heavy stirring apparatus of preferably 4~8.



## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エステル化反応工程と重縮合反応工程により高重合度のポリエチレンテレフタレートを連続的に溶融重縮合して製造する方法において、前記重縮合反応工程が、フェノールと 1,1,2,2-テトラクロロエタンの重量比が 4 対 6 である 20 deg C の混合溶媒中で測定した極限粘度 ( $\eta$ ) が 0.4~0.9dl/g であるポリエチレンテレフタレートを得る前段重縮合工程と、該前段重縮合工程で得られたポリエチレンテレフタレートを複数の回転軸と、該回転軸にほぼ直角に軸方向に間隔を保って取付けられた複数のパドル及び該パドルの先端部に前記間隔にほぼ相当する長さをもち前記回転軸に平行に取付けられたスクレーパよりなる攪拌翼とを有し、該攪拌翼はその回転により互いにセルフクリーニングする構造であり、前記攪拌翼の回転直径を D、該攪拌翼の軸方向取付け長さを L で表わした L/D が 2~10、好ましくは 4~8 である少くとも 1 基の攪拌重合機に供給して重縮合反応を行い、前記した極限粘度 ( $\eta$ ) が 0.8~1.3dl/g であるポリエチレンテレフタレートを得る後段重縮合工程とからなることを特徴とする高重合度ポリエチレンテレフタレートの製造方法。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、高重合度のポリエチレンテレフタレートの製造方法に関し、溶融重合方法で高重合度のポリエチレンテレフタレートを製造する方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレートの連続製造方法においては、最終重合機として従来一軸または二軸攪拌方式の横型反応機が使用されている。

この中でも高重合度のポリマーを得るには、ポリマーの粘度が 10,000 ポイズ以上となることか

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

melt condensation polymerization doing polyethylene terephthalate of high degree of polymerization in continuous with esterification reaction process, and condensation polymerization process regarding to method which it produces, aforementioned condensation polymerization process, phenol and 1, 1, 2 and 2, -tetrachloroethane weight ratio 4 -to-6 polyethylene terephthalate which is acquired with prestage condensation polymerization step. said prestage condensation polymerization process which obtains polyethylene terephthalate where the intrinsic viscosity ( $\eta$ ) which was measured in mixed solvent of 20 deg C which are is 0.4- 0.9 dl/g rotating shaft of multiple and, In said rotating shaft in almost right angle maintaining spacing at shaft direction, with the structure which possesses impeller blade which consists of scraper which is installed parallel to aforementioned rotating shaft in multiple paddles and the said end of paddle which are installed with length which almost is suitable in aforementioned spacing as for said impeller blade with revolution mutually self-cleaning it does, L/D which displays attached length in shaft direction of D, said impeller blade with L 2 - 10, supplying rotation diameter of aforementioned impeller blade to churning polymerizer of one reactor which is a preferably 4~8 at least, manufacturing method. of high degree of polymerization polyethylene terephthalate where it does condensation polymerization, before consists of poststage condensation polymerization process which obtains polyethylene terephthalate which intrinsic viscosity ( $\eta$ ) which was inscribed is 0.8 - 1.3 dl/g makes feature

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Field of Industrial Application]

It regards method where this invention regards manufacturing method of polyethylene terephthalate of high degree of polymerization, produces polyethylene terephthalate of high degree of polymerization with melt polymerization method.

## [0002]

## [Prior Art]

Regarding to continuous production method of polyethylene terephthalate, horizontal reactor of single shaft or dual shaft churning system is used until recently as final polymerizer.

Even among these to obtain polymer of high degree of polymerization, from fact that viscosity of polymer becomes

ら、従来より実願昭 46-62620 号に示されたような二軸式攪拌タイプのものが用いられている。

【0003】

図 4、図 5 に従来使用されている二軸式重合反応器の断面図を示す。

図 4、図 5 に示す反応器はジャケット 2 を有する反応器 1 の長手方向に平行に 2 本の回転軸 3 が貫通している。

この 2 本の回転軸 3 には、複数の円板状攪拌翼 4 が交互に重なるよう固定されており、回転軸 3 の回転により重合物を攪拌するようになっている。

5 は円板状攪拌翼の外周側に設けられたスクレーパーである。

【0004】

前記円板状攪拌翼 4 はお互いに逆方向(図 5 参照)に回転するようになっている。

また反応器 1 の上部には揮発物の排気ノズル 6 が設けられており、反応によって副生する揮発物はこの排気ノズル 6 から系外に排気される。

なお、反応器 1 の長手方向の両端近傍には、各々ポリマーの入口 7 及び出口 8 が設けられている。

この反応器 1 内で重合されるべき中間重合物は、ポリマーの入口 7 より反応器 1 内に入り反応器 1 内で重合され出口ノズル 8 より最終重合物として排出される。

【0005】

反応器 1 内での重合は、反応器 1 内部を数 Torr 以下の真空度とし、温度 270~290 deg C で円板状攪拌翼 4 の回転により重合物を攪拌し、反応副生物等の揮発性ガスを排出ノズル 6 より系外に排出しながら行われる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

前記従来装置において問題となる点は、図 4 に示すように円板状攪拌翼 4 が 2 本の回転軸 3 に交互に取付けられていて、翼側面及び回転軸 3 の外周面の大部分がセルフクリーニングされないため、特に翼側面においては流動が非常に悪化しデッドスペースを生じることである。

10,000 poise or greater, those of kind of two-shaft stirrer type which is shown from until recently in Japan Patent Application Showa 46-62620 number are used.

【0003】

sectional view of twin shaft type polymerization reactor which is used for Figure 4, Figure 5 until recently is shown.

rotating shaft 3 of 2 has penetrated reactor which is shown in Figure 4, Figure 5 parallel to machine direction of reactor 1 which possesses jacket 2.

In order for disk shaped stirrer blade 4 of multiple to be piled up alternately, we are locked in rotating shaft 3 of this 2, we have reached point where the polymer is agitated due to revolution of rotating shaft 3.

As for 5 it is a scraper which is provided in outer perimeter side of disk shaped stirrer blade.

【0004】

Aforementioned disk shaped stirrer blade 4 has reached point where it turns mutually to reverse direction (Figure 5 reference).

In addition exhaust nozzle 6 of volatile substance is provided in upper part of the reactor 1, with reaction volatile substance which by-production is done from this exhaust nozzle 6 exhaust is done in outside the system.

Furthermore, inlet 7 and outlet 8 of each polymer are provided in the vicinity of both ends of machine direction of reactor 1.

intermediate polymer which it should polymerize inside this reactor 1 is polymerized inside reactor 1 entering into reactor 1 from inlet 7 of polymer and is discharged as final polymer from outlet nozzle 8.

【0005】

While polymerization inside reactor 1 designating reactor 1 internal as the degree of vacuum of several Torr or less, agitating polymer with temperature 270~290 deg C due to the revolution of disk shaped stirrer blade 4, from discharge nozzle 6 discharging reaction by-product or other volatile gas in the outside the system it is done.

【0006】

[Problems to be Solved by the Invention]

It is as for point which becomes problem description above until recently in equipment, as shown in Figure 4, disk shaped stirrer blade 4 being installed alternately in rotating shaft 3 of 2, because major portion of the outer perimeter surface of blade side surface and rotating shaft 3 self-cleaning it is not done, flow to deteriorate very regarding especially blade side surface and to cause the dead space.

スクレーパ 5 は主として反応器 1 の内壁のポリマーを掻き取るためのものであり、円板状攪拌翼 4 の側面の付着ポリマーは掻き取れない構造となっている。

【0007】

更にもう 1 つの問題点は、図 5 に見られるように円板状攪拌翼 4 の上部において、反応器 1 の内壁との間に空間部を有することにある。

この空間部は、重合物から分離した揮発成分を排気ノズル 6 から排出するために設けられたものであり、反応器 1 内の圧力を均一に保つためのものである。

【0008】

しかし、この場合、重合物と気相部に必ず気-液界面を有することになる。

図 5 の A 部が気-液界面となる。

この部分は反応器 1 の長手方向全域に生じる。

この気-液界面でも流動不良部が生じ、付着ポリマーの更新が極度に悪化し、ジャケット 2 からの伝熱(加熱)が常に行われるため、長時間滞留による重合物の品質劣化が生じ、この劣化した重合物が製品中に混存し製品自体の品質を悪化させる原因となる。

【0009】

本発明は、重合反応における気-液界面での流動不良を回避することにより高品質の高重合度ポリエチレンテレフタレートを製造可能な製造方法を提供することを課題としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、エステル化反応工程と重縮合反応工程により高重合度のポリエチレンテレフタレートを連続的に熔融重縮合して製造する方法における前記課題を解決するために、その重縮合反応工程として、フェノールと 1,1,2,2-テトラクロロエタンの重量比が 4 対 6 である 20 deg C の混合溶媒中で測定した極限粘度( $\eta$ )が 0.4~0.9dl/g であるポリエチレンテレフタレートを得る前段重縮合工程と、該前段重縮合工程で得られたポリエチレンテレフタレートを次のように重縮合反応させ、前記した極限粘度( $\eta$ )が 0.8~1.3dl/g であるポリエチレンテレフタレートを得る後段重縮合工

surface and to cause the dead space.

As for scraper 5 with those in order to scrape polymer of inside wall of reactor 1 mainly, as for adhering polymer of side surface of disk shaped stirrer blade 4 it has become structure which cannot be scraped.

【0007】

Furthermore as for problematical point of another, as seen in Figure 5, it is to possess gap between inside wall of reactor 1 in upper part of disk shaped stirrer blade 4.

As for this gap, being something which is provided in order to discharge volatile component which is separated from polymer from exhaust nozzle 6, it is something because it maintains pressure inside reactor 1 at the uniform.

【0008】

But, in this case, be sure to mean to possess air -liquid interface in the polymer and gas phase part.

A part of Figure 5 becomes air -liquid interface.

This portion occurs in machine direction entire area of reactor 1.

defective fluidity section occurs with as many as this air -liquid interface, renewal of adhering polymer deteriorates in polarity, because conducted heat (Heating) from the jacket 2 is always done, degradation of quality of polymer occurs with residence for long periods, this polymer which deteriorates mixing existence does in product and quality of product itself becomes cause which deteriorates.

【0009】

As for this invention, producible manufacturing method is offered designates high degree of polymerization polyethylene terephthalate of high quality as problem air in polymerization reaction by with -liquid interface evading the defective fluidity.

【0010】

[Means to Solve the Problems]

As for this invention, melt condensation polymerization doing polyethylene terephthalate of high degree of polymerization in continuous with esterification reaction process, and condensation polymerization process in order to solve the aforementioned problem in method which it produces, as that condensation polymerization process, phenol and 1, 1, 2 and 2, -tetrachloroethane weight ratio 4 -to-6 following way condensation polymerization doing polyethylene terephthalate which is acquired with prestage condensation polymerization step. said prestage condensation polymerization process which obtains polyethylene terephthalate where intrinsic viscosity ( $\eta$ ) which was measured in the mixed

程とからなる方法を採用する。

【0011】

すなわち、その後段重縮合工程は、複数の回転軸と、この回転軸にほぼ直角に軸方向に間隔を保って取付けられた複数のパドル及びこのパドルの先端部に前記間隔にほぼ相当する長さを持ち回転軸に平行に取付けられたスクレーパよりなる攪拌翼とを有し、該攪拌翼はその回転により互いにセルフクリーニングする構造であり、この攪拌翼の回転直径をD、軸方向取付け長さをLで表わしたL/Dが2~10、好ましくは4~8である少くとも1基の攪拌重合機を用いて重縮合反応を行わせる工程である。

これによって、従来技術の欠点が解消され、極限粘度が0.8~1.3dl/gの品質の良い高分子量の重合物を得ることができる。

【0012】

本発明による高重合度ポリエチレンテレフタレート製造方法の特徴は、重合物の粘度が高くなり、流動性が悪化しやすくなる後段重縮合工程に完全なセルフクリーニング機能を有する前記した構造の重合反応器を用いることにより、反応器内での長期滞留物を無くし、高重合度の品質の良い重合物を得ることができるようにした点である。

【0013】

【作用】

本発明による高重合度ポリエチレンテレフタレート製造方法における操作と作用を添付図面を用いて説明する。

図1は本発明の連続重合方法の一実施態様におけるフローシートを示し、60,61はエステル化反応槽、1は前段重縮合工程を示す重合反応器であり図4、図5に示した従来用いられていた反応器と同様のものである。

11は後段重縮合工程を示す重合反応器であり、図2及び図3にその詳細を示す。

solvent of 20 deg C which are is 0.4 - 0.9 dl/g, Before method which consists of poststage condensation polymerization process which obtains polyethylene terephthalate where intrinsic viscosity (η<sub>sp</sub>/c) which was inscribed is 0.8 - 1.3 dl/g is adopted.

【0011】

namely, after that as for staged polycondensation process, in rotating shaft and this rotating shaft of multiple in almost right angle maintaining spacing at shaft direction, impeller blade which consists of scraper which is installed parallel to rotating shaft in multiple paddles and this end of paddle which are installed with length which almost is suitable in aforementioned spacing possessing, said impeller blade mutually with structure which self-cleaning is done, is the step which does condensation polymerization rotation diameter of this impeller blade L/D which displays D, attached length in shaft direction with L 2 - 10, making use of churning polymerizer of one reactor which is a preferably 4~8 at least with revolution.

Now, deficiency of Prior Art is cancelled, polymer of high molecular weight where intrinsic viscosity quality of 0.8 - 1.3 dl/g is good can be acquired.

【0012】

As for feature of manufacturing method of high degree of polymerization polyethylene terephthalate, viscosity of polymer becomes high with this invention, loses long period residence ones inside reactor before possessing complete self-cleaning function in poststage condensation polymerization process which becomes easy flow property to deteriorate by using polymerization reactor of structure which was inscribed, it is a point which it tries to be able to acquire polymer where quality of high degree of polymerization is good.

【0013】

【Working Principle】

Operation and action in manufacturing method of high degree of polymerization polyethylene terephthalate with this invention are explained making use of attached figure.

As for Figure 1 it is something which is similar to reactor where it showed flowsheet in embodiment of continuous polymerization method of this invention, as for 60 and 61 as for esterification reaction vessel, 1 with polymerization reactor which shows prestage condensation polymerization process it showed in Figure 4, Figure 5 and is until recently used.

11 with polymerization reactor which shows poststage condensation polymerization process, shows details in Figure 2 and Figure 3.

62、63、64 は重合物を順次次の反応器へ輸送する輸送手段である。

【0014】

後段重合工程に示した重合反応器の構造及び作用を詳細に図 2 並びに図 3 を用いて説明する。

図 2 及び図 3 に示すように、反応器 11 内には 2 本の回転軸 12、13 が互いに平行に軸支されており、各々の回転軸 12、13 は図示しない駆動源によって、図中矢印のように同一回転方向に同一回転速度で互いに同期して回転駆動されるようになっている。

この反応器 11 の内壁は、回転軸 12、13 をそれぞれ中心とする 2 個の円筒壁 111、112 を繋げたような形の繭形断面を有している。

回転軸 12、13 はそれぞれ丸軸 121、131 及びその外周部に擬四角断面を持つ軸カバー 122、132 とから構成されている(図 3 参照)。

【0015】

回転軸 12 には、所定の間隔を隔てて複数のパドル 21、22、23、24、25、26 が固定されている。

各パドル 21~26 は、中央部が膨らみ両端が尖った紡錘形断面を持つ厚肉板状に形成されており、各パドル 21~26 は回転軸 12 に対してそれと直交する面内に沿って取付けられ、かつ、回転軸 12 の軸方向に並んで隣接するパドル 21~26 はその軸回りに位相が 90 度ずれた状態となっている。

また、これらのパドル 21~26 の各尖端は、その回転角度位置に応じて僅かなクリアランスを隔てて反応器 11 の円筒壁 111 あるいは後述する対応するパドル 31~36 に対向し得るようにその寸法が選定されている。

【0016】

一方、回転軸 13 にも、同様に、紡錘形断面の複数のパドル 31、32、33、34、35、36 が固定されている。

各パドル 31~36 はそれぞれ前記したパドル 21~26 に対応してそれと同じ軸方向位置に位置し、各々対応するパドル 21~26 に対して各々位相が 90 度ずれた形で回転軸 13 に取付けられている。

また、各パドル 31~36 の各尖端は、その回転角度位置に応じて僅かなクリアランスを隔てて反

2 and Figure 3.

62, 63 and 64 are transport means which transports polymer to sequential following reactor.

【0014】

structure and action of polymerization reactor which is shown in poststage polymerization process in detail are explained making use of Figure 2 and Figure 3.

As shown in Figure 2 and Figure 3, rotating shaft 12, 13 of 2 axial support is done mutually parallel to inside reactor 11, each rotating shaft 12, 13 with unshown drive source, like the in the diagram arrow synchronization doing mutually with same rotational speed to same rotation direction, is designed in such a way that rotary driving it is done.

As for inside wall of this reactor 11, it has possessed cocoon shaped cross section of kind of shape which can connect cylindrical pipe wall 111, 112 of 2 rotating shaft 12, 13 is designated as center respectively.

rotating shaft 12, 13 is formed from shaft cover 122, 132 which has pseudo tetragon cross section in the respective circular axis 121, 131 and its perimeter, (Figure 3 reference).

【0015】

multiple paddles 21, 22, 23, 24, 25, 26 is locked to rotating shaft 12, across predetermined spacing.

Each paddle 21~26 center is formed by thick plate which has spindle-shape cross section where expansion both ends becomes pointed, each paddle 21~26 is installed vis-a-vis rotating shaft 12 that alongside in-plane which crosses, at same time, lining up into shaft direction of rotating shaft 12, as for paddle 21~26 which is adjacent the phase 90 degrees has become state which slips in axial rotation.

In addition, as for each tip of these paddle 21~26, according to rotation angle position in order cylindrical pipe wall 111 of reactor 11 or it mentions later to be possible to oppose to paddle 31~36 which corresponds across slight clearance, dimension is selected.

【0016】

On one hand, in same way, multiple paddles 31, 32, 33, 34, 35, 36 of spindle-shape cross section is locked to also rotating shaft 13.

As for each paddle 31~36 corresponding to paddle 21~26 which before was inscribed respectively, there is a position of same shaft direction position as that, each phase 90 degrees in form which slips is installed in rotating shaft 13 each vis-a-vis paddle 21~26 which corresponds.

In addition, each tip of each paddle 31~36 cylindrical pipe wall 112 of reactor 11 each has reached point where it can



応器 11 の円筒壁 112 あるいは各々対応するパドル 21~26 に対向しうようになっている。

【0017】

さらに、パドル 21~26、31~36 の先端部にはそれぞれ、その先端部の断面形状に相当する擬三角形断面のスクレーパ 41~46、51~56 が前記回転軸 12,13 と平行に固定されている。

各スクレーパ 41~46、51~56 の先端面は隣接するパドル 21~26、31~36 に対して軸方向に僅かなクリアランスを隔てて対向している。

【0018】

各スクレーパ 41~46、51~56 は同様な構成であるので、いま代表としてパドル 23 のスクレーパについて詳説すると、パドル 23 両尖端両面には合計 4 個のスクレーパ 43 が取付けられ、両面のスクレーパ 43 の先端はそれぞれパドル 32,34 の側面に近接して対向し得ようになっている。

各スクレーパ 43 の先端縁線はスクレーパ 43 の対応する尖端と同一線上に位置しており、それにより各スクレーパ 43 の先端は回転軸 12 の回転角度位置に応じて僅かなクリアランスを隔てて反応器 11 の円筒壁 111 あるいはパドル 33 と連続する表面を有する軸カバー 132 に対向し得る。

【0019】

また、図 3 に示すように、スクレーパ 43 と軸カバー 122 との間には回転に応じて隣接するパドル 32,34 に取付けられたスクレーパ 52,54 が互いに入り込むようになっており、それらが入り込んだときにスクレーパ 43 の軸中心側の周面とスクレーパ 52,54 の軸中心側の周面とが僅かなクリアランスを隔てて近接するように寸法が選定されている。

以上の構造をもつパドルとスクレーパが本発明にいう攪拌翼を構成している。

【0020】

このような重合反応器において、重合物は入口 201 から反応器 11 内に入れられ、回転軸 12,13 が駆動回転することでパドル 21~26、31~36 及びスクレーパ 41~46、51~56 の移動による攪拌作用で攪拌され、その後、出口 202 から取出される。

ここで、図 3 の断面図からも判るように回転軸 12,13 とスクレーパ 41~46、51~56 の占める体積が小さく、またパドル 21~26、31~36 も間隔を開けて取付けられているので、反応器 11 内の有

oppose to paddle 21~26 which corresponds across slight clearance according to rotation angle position.

【0017】

Furthermore, respectively, scraper 41~46, 51~56 of pseudotriangular cross section which is suitable to cross section shape of protruding end part is locked parallel with aforementioned rotating shaft 12,13 in protruding end part of paddle 21~26, 31~36.

Is opposed to shaft direction across slight clearance end face of each scraper 41~46, 51~56 vis-a-vis paddle 21~26, 31~36 which is adjacent.

【0018】

Because each scraper 41~46, 51~56 is similar constitution, now as representation when detailed explanation it does concerning scraper of paddle 23, you can install scraper 43 of total 4 in paddle 23 both tip both surfaces, end of scraper 43 of both surfaces proximity doing in side surface of respective paddle 32,34, has reached point where it can oppose.

As for end edge line of each scraper 43 there is same linear position as tip to which scraper 43 corresponds and time, with that the end of each scraper 43 cylindrical pipe wall 111 of reactor 11 or paddle 33 can oppose to shaft cover 132 which possesses surface which is continued across slight clearance according to rotation angle position of rotating shaft 12.

【0019】

In addition, way it shows in Figure 3, between scraper 43 and the shaft cover 122 it has reached point where scraper 52,54 which is installed in paddle 32,34 which is adjacent according to revolution enters mutually, When those enter, in order surrounding surface of axis center side of scraper 43 and surrounding surface of axis center side of scraper 52,54 proximity to do across slight clearance, dimension is selected.

impeller blade which paddle and scraper which have structure above say to this invention is formed.

【0020】

In this kind of polymerization reactor, polymer from inlet 201 is inserted into the reactor 11, by fact that rotating shaft 12,13 drives turns with movement of the paddle 21~26, 31~36 and scraper 41~46, 51~56 is agitated with stirring action, after that, is removed from outlet 202.

As here, understood even from sectional view of Figure 3, volume which rotating shaft 12,13 and scraper 41~46, 51~56 occupy to be small, in addition paddle 21~26, 31~36 opening spacing, because it is installed, greatly it can increase

効容積率を従来のセルフクリーニング式の攪拌装置に較べて大幅に増大させることができる。

【0021】

図示例のものでは、有効容積は総容積の70~75%となっている。

なお、必要に応じてパドル 21~26、31~36 の取付間隔を拡げ、その分スクレーパ 41~46、51~56 の長さを長くすることにより、有効容積率を更に増大させることもできる。

一方、上記攪拌作用と同時に下記のクリーニング作用により反応器 11 内各部はセルフクリーニングされる。

【0022】

すなわち、反応器 11 の内壁は、パドル 21~26、31~36 の先端、及びスクレーパ 41~46、51~56 の先端縁線部が近接して移動することによってクリーニングされる。

また、パドル 21~26 とパドル 31~36 の曲面状周面は相互にそれらの先端が近接して移動することによってクリーニングされる。

【0023】

さらに、パドル 21~26、31~36 の平面状側面と、それらに各々対向するスクレーパ 51~56、41~46 の先端面とは、近接して移動することによって互いにクリーニングされる。

例えば、パドル 22 の平面状側面はスクレーパ 51,53 の先端面と近接して相対移動し、それらの対向面が互いにクリーニングされる。

【0024】

また、スクレーパ 41~46、51~56 の周面は互いにスクレーパ 41~46、51~56 同志がその先端及び周面を近接させて移動することで互いにクリーニングされる。

このように、回転軸 12,13 の回転によるパドル 21~26、31~36、スクレーパ 41~46、51~56 の相対移動により容器 11 内の全ての表面を完全にクリーニングすることができる。

【0025】

なお、反応器出口 202 におけるポリマー(最終重合物)の重合度分布をシャープにするためには一般的に、反応器 11 内における処理物の滞留時間分布(=平均滞留時間に対するバラツキ)を均一に近くすることが重要となる。

このためには、攪拌翼の直径(D)に対する軸方向の長さ(L)の比  $L/D$  を大きくするか、あるいは

effective volume ratio inside reactor 11 in comparison with stirring apparatus of conventional self-cleaning type.

【0021】

With those of drawn example, as for effective volume 70 - 75% of total volume it has become.

Furthermore, it expands installation spacing of according to need paddle 21~26、31~36, it is possible also furthermore to increase effective volume ratio that much by making length of scraper 41~46, 51~56 long.

On one hand, simultaneously with above-mentioned stirring action reactor 11 inside section self-cleaning is done by below-mentioned cleaning action .

【0022】

inside wall of namely, reactor 11, tip、 of paddle 21~26、31~36 and end edge line part of the scraper 41~46, 51~56 doing proximity, cleaning is done it moves by .

In addition, curved surrounding surface of paddle 21~26 and paddle 31~36 those tip doing proximity mutually, cleaning is done it moves by .

【0023】

Furthermore, flat side surface of paddle 21~26、31~36 and each end face of scraper 51~56、41~46 which opposes, proximity doing, cleaning it is done mutually in those it moves by .

end face and proximity of scraper 51,53 doing, relative positioning it does the flat side surface of for example paddle 22, those opposing surface are done cleaning mutually.

【0024】

In addition, surrounding surface of scraper 41~46, 51~56 scraper 41~46, 51~56 proximity doing the end and surrounding surface mutually, cleaning is done mutually by fact that it moves.

This way, cleaning is possible all surface inside container 11 completely with revolution of rotating shaft 12,13 with relative positioning of paddle 21~26、31~36、scraper 41~46, 51~56.

【0025】

Furthermore, in order to designate polymerization degree distribution of polymer (final polymer) in the reactor outlet 202 as sharp, general, residence time distribution (variation for =average residence time) of treated matter inside the reactor 11 is made close in uniform, it becomes important.

For this, it enlarges ratio  $L/D$  of length (L) of shaft direction for diameter (D) of impeller blade, or it mounts partition etc,

は、反応器 11 内の軸方向に対して仕切り板等を装着し軸方向の混合を極力抑える必要がある。

【0026】

処理物の粘性によっても異なるが高重合度ポリエチレンテレフタレートを重ねる場合、粘性も高く(約 1 万~3 万 Poise)、 $L/D=2\sim10$ 、好ましくは 4~8 程度で仕切り板が無くても、良好な滞留時間分布が得られる。

【0027】

なお、上述の例では回転軸を 2 本設けているが、本発明は 2 本に限定されるものではなく、3 本以上設けることも可能である。

また、上述の例ではスクレーパーは、凝三角形断面としたが、円柱状、または柱状とすることも可能である。

【0028】

【実施例】

以下、本発明による高重合度ポリエチレンテレフタレート製造方法の実施例について具体的に説明する。

【0029】

(実施例 1)

図 1 に示したフローの装置を使いテレフタル酸 1.0 モル、エチレングリコール 1.5 モルの割合で混合された原料スラリーを毎時 6kg の割合で、連続的に第 1 段目のエステル化槽に供給した。

このスラリー中には触媒としての三酸化アンチモン、安定剤としてのリン酸トリフェニルが原料スラリー中に各々 350ppm、300ppm の割合で添加されている。

エステル化反応は第 1 段、第 2 段のエステル化反応槽で反応率約 96%まで行った。

この時の第 1 段、第 2 段エステル化反応槽の条件は、温度は共に 260 deg C であり、滞留時間は各々 4.5 時間、2 時間であった。

【0030】

次に、このプレポリマーを温度 270 deg C、圧力 2Torr にコントロールされた。

図 5 に示した二軸横型攪拌式前段重合器

vis-a-vis the shaft direction inside reactor 11 and it is necessary mixture of shaft direction the to the utmost to hold down.

【0026】

It differs even in viscosity of treated matter, but when high degree of polymerization polyethylene terephthalate is polymerized, also viscosity is high (Approximately 10,000 - 30,000 Poise ), there not being a partition with  $L/D=2\sim10$ , preferably 4~8 extent, satisfactory residence time distribution is acquired.

【0027】

Furthermore, with above-mentioned example rotating shaft is provided 2, but this invention is not something which is limited in 2, 3 or more also it is possible to provide.

In addition, with above-mentioned example as for scraper, it made pseudotriangular cross section, but also it is possible to make cylinder, or prism.

【0028】

[Working Example(s)]

Below, you explain concretely with this invention concerning Working Example of high degree of polymerization polyethylene terephthalate production method.

【0029】

(Working Example 1)

equipment of flow which is shown in Figure 1 was used and the starting material slurry which is mixed at ratio of terephthalic acid 1.0 mole, ethyleneglycol 1.5 mole at ratio of each hour 6 kg, was supplied to esterification tank of first step in continuous.

triphenyl phosphate as antimony trioxide, stabilizer as catalyst in this slurry is added in the starting material slurry at ratio of each 350 ppm, 300 ppm.

With esterification reaction vessel of first step, second step it did esterification reaction up to reaction ratio approximately 96%.

As for condition of first step, second step esterification reaction vessel of this time, as for temperature with 260 deg C, as for residence time they were each 4.5 hours, 2 hours together.

【0030】

Next, this prepolymer was controlled to temperature 270 deg C, pressure 2 Torr.

In twin screw horizontal type stirred type front stage

(L/D=4, 攪拌翼回転直径 166mm, 内容積 18 リットル, 攪拌回転数 20rpm )に、第 2 段エステル化槽出口のギヤポンプで押込み、滞留時間約 2 時間で重合させた。

得られたポリマーの極限粘度( $\eta$ )は、0.64dl/g であった。

【0031】

次にこのポリマーを、温度 275 deg C, 圧力 0.3Torr にコントロールされた図 2 に示したセルフクリーニング機能を有する二軸横型攪拌式後段重合器(L/D=6, 攪拌翼回転直径 100mm, 内容積 6 リットル, 攪拌回転数 30rpm )に、前記前段重合器出口のギヤポンプ 64 で押込み、滞留時間 40 分で重合させた。

得られたポリマーの極限粘度( $\eta$ )は、1.12dl/g であった。

他の試験結果を表 1 に示す。

【0032】

(実施例 2)

実施例 1 における後段重合器において、圧力を 0.1Torr とした以外は実施例 1 と同様な重合を行って、得られたポリマーについて同様な分析を行った。

結果を表 1 に示す。

【0033】

(実施例 3)

実施例 1 において、後段重合器の圧力を 1.0Torr とした以外は実施例 1 と同様な重合を行って得られたポリマーについて同様な分析を行った。

結果を表 1 に示す。

【0034】

(実施例 4)

実施例 1 において、前段重合器出口のギヤポンプ 64 から後段重合器に送るポリマーを 1 部連続的に系外に抽出し、後段重合器へ送るポリマーを少なくし、後段重合器の滞留時間を 60 分とした以外は実施例 1 と同様な重合を行って得られたポリマーについて同様な分析を行った。

polymerizer (L/D=4, impeller blade rotation diameter 166 mm, internal volume 18 liter, stirring speed 20 rpm ) which is shown in Figure 5, with gear pump of the second step esterification tank outlet you polymerized with pushing in and residence time approximately 2 hours.

intrinsic viscosity ( $\eta$ ) of polymer which it acquires was 0.64 dl/g.

【0031】

Next this polymer, in twin screw horizontal type stirred type poststage polymerization vessel (L/D=6, impeller blade rotation diameter 100 mm, internal volume 6 liter, stirring speed 30 rpm ) which possesses self-cleaning function which is shown in Figure 2 which is controlled to temperature 275 deg C, pressure 0.3 Torr, with the gear pump 64 of aforementioned front stage polymerizer outlet was polymerized with pushing in and residence time 40 min.

intrinsic viscosity ( $\eta$ ) of polymer which it acquires was 1.12 dl/g.

Other test result is shown in Table 1.

【0032】

(Working Example 2 )

Other than designating pressure as 0.1 Torr in poststage polymerization vessel in the Working Example 1, doing polymerization which is similar to Working Example 1, you analyzed in same way concerning polymer which it acquires.

Result is shown in Table 1.

【0033】

(Working Example 3 )

In Working Example 1, other than designating pressure of poststage polymerization vessel as 1.0 Torr, doing polymerization which is similar to Working Example 1, you analyzed in same way concerning polymer which it acquires.

Result is shown in Table 1.

【0034】

(Working Example 4 )

In Working Example 1, polymer which is sent to poststage polymerization vessel from gear pump 64 of front stage polymerizer outlet it decreased polymer which in 1 part continuous is sent to the extract and poststage polymerization vessel in outside the system, other than designating residence time of poststage polymerization vessel as 60 min, doing polymerization which is similar to Working Example 1, it

結果を表 1 に示す。

【0035】

(比較例)

実施例 1 の後段重合器形式を前段重合器と同一のものとし、(但し、内容積は 10 リットルのものを用いた)、滞留時間 60 分とした以外は実施例 1 と同様な重合を行って、得られたポリマーについて同様な分析を行った。

結果を表 1 に示す。

【0036】

【表 1】

	極限粘度 ( $\eta$ ) dl/g	外 観 (目視による)	末端カルボキシル基濃度 mg/kg
実施例 1	1.12	異常なし	26
実施例 2	1.28	異常なし	29
実施例 3	0.92	異常なし	25
実施例 4	1.24	異常なし	32
比較例	0.89	ポリマーが黄色に着色	41

上記極限粘度と末端カルボキシル基濃度の分析方法は次のとおりである。

- (1) 極限粘度 ( $\eta$ ) フェノールと 1, 1, 2, 2 テトラクロロエタンの重量比が 4 対 6 である 20℃ の混合溶媒を用いてウペローデ粘度計を用いて測定した。
- (2) 末端カルボキシル基濃度 ポリマー試料を、オルトクレゾールに加熱下、溶解し、クロロホルムを加えながら冷却したサンプルを水酸化カリウム (KOH) にて、滴定し、サンプルの pH 値が 8.8 となる滴定量より算出した。

【0037】

analyzed in same way concerning polymer which it acquires.

Result is shown in Table 1.

【0035】

(Comparative Example)

It designated poststage polymerization vessel form of Working Example 1 as same ones, as front stage polymerizer (However, internal volume used those of 10 liter. ), other than making residence time 60 min, doing polymerization which is similar to Working Example 1, it analyzed in same way concerning polymer which it acquires.

Result is shown in Table 1.

【0036】

【Table 1】

## 【発明の効果】

本発明によれば、テレフタル酸とエチレングリコールの混合物を、エステル化反応させるエステル化工程のあと、このエステル化工程で得られたプレポリマーを重縮合反応させて、極限粘度( $\eta$ )が 0.4~0.9dl/g であるポリエチレンテレフタレートを得る前段重縮合工程、及びこの前段重縮合工程で得られたポリエチレンテレフタレートを更に高重合度化するためにセルフクリーニング機構を有する特定の二軸横型攪拌式重合器にて重縮合反応を行い、極限粘度( $\eta$ )が 0.8~1.3dl/g であるポリエチレンテレフタレートを得る後段重縮合工程を経てポリエチレンテレフタレートを製造するので、高重合度で品質の優れたポリエチレンテレフタレートが得られる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の一実施態様におけるポリエチレンテレフタレート製造のフローを示す工程図。

## 【図2】

図1中の後段重縮合反応器の断面図。

## 【図3】

図2中の 11-11 線に沿う断面図。

## 【図4】

従来より使用されている二軸式重合反応器の断面図。

## 【図5】

図4中の I-I 線に沿う断面図。

## 【符号の説明】

1

前段重合反応器

11

後段重合反応器

111

円筒壁

112

円筒壁

## [Effects of the Invention]

According to this invention, after esterification step which blend of terephthalic acid and ethyleneglycol, esterification reaction is done, condensation polymerization doing obtained prepolymer with this esterification step, the prestage condensation polymerization step, which obtains polyethylene terephthalate where intrinsic viscosity ( $\eta$ ) is 0.4 - 0.9 dl/g and with specific twin screw horizontal type stirred type polymerization vessel which possesses self-cleaning mechanism in order is acquired polyethylene terephthalate which furthermore degree of polymerization raising to do with this prestage condensation polymerization process condensation polymerization action, Passing by poststage condensation polymerization process which obtains polyethylene terephthalate where intrinsic viscosity ( $\eta$ ) is 0.8 - 1.3 dl/g because it produces polyethylene terephthalate, polyethylene terephthalate where quality is superior in high degree of polymerization is acquired.

## [Brief Explanation of the Drawing(s)]

## [Figure 1]

process diagram, which shows flow of polyethylene terephthalate production in embodiment of the this invention

## [Figure 2]

sectional view, of poststage polycondensation reactor in Figure 1

## [Figure 3]

sectional view, which parallels to 11 - 11 lines in Figure 2

## [Figure 4]

sectional view, of twin shaft type polymerization reactor which is used from until recently

## [Figure 5]

sectional view, which parallels to I-I line in Figure 4

## [Explanation of Symbols in Drawings]

1

prepolymerization reactor

11

poststage polymerization reactor

111

cylindrical pipe wall

112

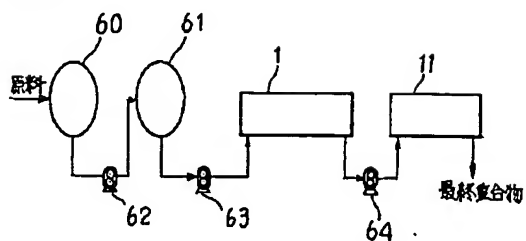
cylindrical pipe wall

12	12
回転軸	rotating shaft
122	122
軸カバー	shaft cover
13	13
回転軸	rotating shaft
132	132
軸カバー	shaft cover
21	21
パドル	paddle
22	22
パドル	paddle
23	23
パドル	paddle
24	24
パドル	paddle
25	25
パドル	paddle
26	26
パドル	paddle
31	31
パドル	paddle
32	32
パドル	paddle
33	33
パドル	paddle
34	34
パドル	paddle
35	35
パドル	paddle
36	36
パドル	paddle
41	41
スクレーパ	scraper
42	42

スクレーパ	scraper
43	43
スクレーパ	scraper
44	44
スクレーパ	scraper
45	45
スクレーパ	scraper
46	46
スクレーパ	scraper
51	51
スクレーパ	scraper
52	52
スクレーパ	scraper
53	53
スクレーパ	scraper
54	54
スクレーパ	scraper
55	55
スクレーパ	scraper
56	56
スクレーパ	scraper
60	60
エステル化反応槽	esterification reaction vessel
61	61
エステル化反応槽	esterification reaction vessel

## Drawings

【図1】

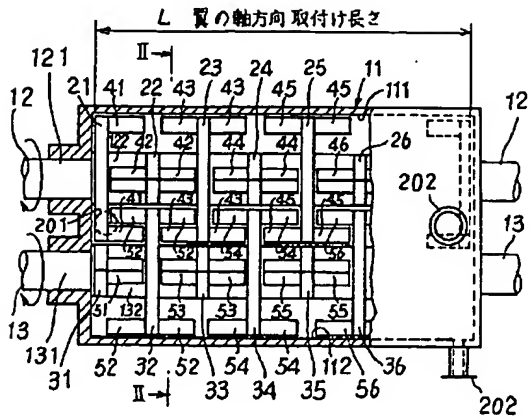


【図2】

[Figure 1]

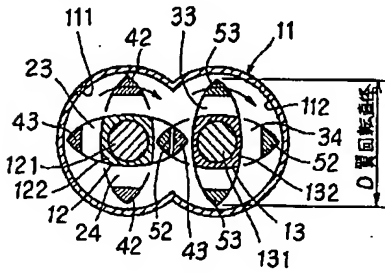
[Figure 2]





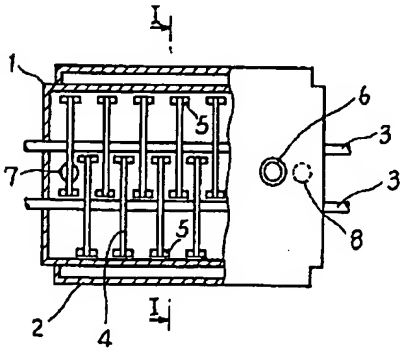
【図3】

[Figure 3]



【図4】

[Figure 4]



【図5】

[Figure 5]

